# (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 14. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/19824 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 43/36 //
  (A01N 43/36, 63:00, 47:38, 47:34, 47:02, 43:90, 43:68,
  43:28, 43:24, 43:16, 37:40, 37:28)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09731
- (22) Internationales Anmeldedatum:
  23. August 2001 (23.08.2001)
- (25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 100 43 610.2 5. September 2000 (05.09.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 23, 40789 Monheim (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, 42799 Leichlingen (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



A

(54) Title: ACTIVE INGREDIENT COMBINATIONS WITH INSECTICIDAL AND ACARICIDAL PROPERTIES

- (54) Bezeichnung: WIRKSTOFFKOMBINATIONEN MIT INSEKTIZIDEN UND AKARIZIDEN EIGENSCHAFTEN
- (57) Abstract: The invention relates to novel active ingredient combinations of certain cyclic ketoenoles and the active ingredients (1) to (22) listed in the description, which have excellent insecticidal and acaricidal properties.
- (57) Zusammenfassung: Die neuen Wirkstoffkombinationen aus bestimmten cyclischen Ketoenolen und den in der Beschreibung aufgeführten Wirkstoffe (1) bis (22) besitzen sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften.

10

15

20

#### Wirkstoffkombinationen mit insektiziden und akariziden Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus bekannten cyclischen Ketoenole einerseits und weiteren bekannten insektiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gut zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen wie Insekten und unerwünschten Akariden geeignet sind.

Es ist bereits bekannt, dass bestimmte cyclische Ketoenole herbizide, insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/ 43 275, WO 98/05 638, WO 98/06 721, WO 98/25 928, WO 99/16 748, WO 99/24 437, WO 99/43 649, WO 99/48 869 und WO 99/55 673).

Weiterhin ist schon bekannt, dass zahlreiche Phosphorsäureester, Carbamate, Heterocyclen, Organozinn-Verbindungen, Benzoylharnstoffe und Pyrethroide insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vgl. US 2,758,115, US 3,309,266, EP-A-004 334, GB-A-1 181 657, WO 93/22 297, WO 93/10 083, DE-A 2 641 343, EP-A-347 488, EP-A-210 487, US-A 3,264,177 und EP-A-234 045). Allerdings ist die Wirkung dieser Stoffe nicht immer befriedigend.

Es wurde nun gefunden, dass Verbindungen der Formel (I)

$$G \rightarrow X$$
 $Z$ 
 $Z$ 
 $Z$ 
 $Z$ 
 $Z$ 

in welcher

5

- X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano steht,
- W, Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano stehen,

10

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist,

15

B für Wasserstoff oder Alkyl steht,

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

20

D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind,

25

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

#### G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

5 steht,

10

25

worin

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,
  - M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- 15 R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,
  - R<sup>2</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
  - R<sup>3</sup> für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

10

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen und

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen gegebenenfalls substituierten Ring stehen und

#### 15 A) Benzoylharnstoffen, bevorzugt

#### 1. Chlorfluazuron

20 bekannt aus DE-A-2 818 830

und/oder

# 2. Diflubenzuron

bekannt aus DE-A 2 123 236

5

und/oder

# 3. Lufenuron

$$\begin{array}{c|c} & CI & CF_3 \\ \hline & O & CF_2 \\ \hline & F \end{array}$$

10

bekannt aus EP-A-179 022

und/oder

15 4.

. Teflubenzuron

bekannt aus EP-A-052 833

und/oder

# 5. Triflumuron

bekannt aus DE-A-2 601 780

und/oder

# 10 6. Novaluron

5

bekannt aus US 4,980,376

15 : und/oder

# 7. Flufenoxuron

20 bekannt aus EP-A 161 019

WO 02/19824 PCT/EP01/09731

<del>-</del> 7 -

und/oder

# 8. Hexaflumuron

bekannt aus EP-A 71 279

und/oder

- 10 B) Macroliden, bevorzugt
  - 9. Emamectin

bekannt aus EP-A-089 202

15 und/oder

5

C) : Diacylhydrazinen, bevorzugt

# 20 10. Methoxyfenozide

bekannt aus EP-A-639 559

und/oder

#### 11. Tebufenozide

5

bekannt aus EP-A-339 854

und/oder

10

# 12. Halofenozide

15

und/oder

# D). Halogencycloalkanen, bevorzugt

bekannt aus EP-A 228 564

#### 13. Endosulfan

bekannt aus DE-A-1 015 797

5

und/oder

14. Trichogramma spp.

bekannt aus The Pesticide Manual, 11th Edition, 1997, S. 1236

10

und/oder

15. Verticillium lecanii

bekannt aus The Pesticide Manual, 11th Edition, 1997, S. 1266

15

und/oder

# 16. Fipronil

20

bekannt aus EP-A-295 117

und/oder

PCT/EP01/09731

# 17. Cyromazin

bekannt aus DE-A-2 736 876

5

und/oder

#### 18. Azadirachtin

bekannt aus The Pesticide Manual, 11th Edition, 1997, S. 59

10

und/oder

# 19. Diofenolan

15

bekannt aus DE-A 2 655 910

und/oder

WO 02/19824 PCT/EP01/09731

- 11 -

# 20. Indoxacarb

bekannt aus WO 92/11249

5

10

15

20

und/oder

#### 21. Chromafenozide (ANS-118)

bekannt aus EP-A-496 342

und/oder

#### 10 22. Bistrifluoron (DBI-3204)

bekannt aus WO 98/00394

sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise ist die insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe. Es liegt ein nicht vorhersehbarer echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten neben mindestens einem Wirkstoff der Formel (I) mindestens einen Wirkstoff der Verbindungen 1 bis 22.

Bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend Verbindungen der Formel (I), in welcher die Reste die folgende Bedeutung haben:

- 5 W steht bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Chlor, Brom oder Fluor,
  - X steht bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, Fluor, Chlor oder Brom,

Y und Z stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl,

- A steht bevorzugt für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl,
  - B steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für gesättigtes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Trifluormethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert ist,
- D steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,
  - A und D stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Methyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Schwefel ersetzt ist.

10

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b),  $R^{2}$  (c),  $R^{2}$  (d),  $R^{5}$  (e)

 $R^{6}$  (g) insbesondere für (a), (b), (c) oder (g)

in welchen

5

15

25

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- 10 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
  - R<sup>1</sup> steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,
    - für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Triflourmethyl oder Triflourmethoxy substituiertes Phenyl,
- für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl,
  - R<sup>2</sup> steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl,

für gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C5-C6-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Triflourmethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

5

R<sup>3</sup> steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,

10

- R<sup>4</sup> steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
- R<sup>5</sup> steht bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Thioalkyl,
- R<sup>6</sup> steht bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>20 Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl,
  - R<sup>7</sup> steht bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl,
- 25 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen zusammen bevorzugt für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- W steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Chlor, Brom oder Methoxy,

15

- X steht besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl,
- Y und Z stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Trifluormethyl oder Methoxy,
  - A steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- 10 B steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
  - A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für gesättigtes C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist,
  - D steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, Allyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl,
  - G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$\stackrel{\circ}{\underset{\mathsf{R}^1}{\bigvee}} _{\mathsf{R}^1} \qquad \stackrel{\circ}{\underset{\mathsf{M}}{\bigvee}} _{\mathsf{R}^2} \qquad \stackrel{\circ}{\underset{\mathsf{C}}{\bigvee}} _{\mathsf{O}} \qquad \stackrel{\circ}{\underset{\mathsf{R}^7}{\bigvee}} _{\mathsf{R}^7} \qquad \stackrel{\circ}{\underset{\mathsf{(g)}}{\bigvee}}$$

in welchen

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

WO 02/19824 PCT/EP01/09731

$\mathbb{R}^1$	steht besonders bevorzugt für C1-C8-Alkyl, C2-C4-Alkenyl, Methoxymethyl
	Ethoxymethyl, Ethylthiomethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

- für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,
  - für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl,
- 10 R<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl oder für Phenyl oder Benzyl,

5

15

20

- R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder zusammen für einen C<sub>5</sub>-Alkylenrest, in welchem die C<sub>3</sub>-Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.
  - W steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl,
- X steht ganz besonders bevorzugt für Chlor, Brom oder Methyl,
- Y und Z stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff,
  Chlor, Brom oder Methyl,
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für gesättigtes C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch
  Methyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist,
  - D steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff,
  - G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

WO 02/19824

- 18 -

PCT/EP01/09731

in welchen

5

10

- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R<sup>1</sup> steht ganz besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethylmethylthio, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Trifluor-methyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,

- für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl,
  - R<sup>2</sup> steht ganz besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Phenyl oder Benzyl,

20

 $R^6$  und  $R^7$  stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder zusammen für einen  $C_5$ -Alkylenreste, in welchen die  $C_3$ -Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

Insbesondere bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend Verbindungen der Formel (I)

$$R \xrightarrow{\text{H}} O \times X \xrightarrow{3} Y \xrightarrow{4} Z \qquad (I)$$

Beispiel-	W	X	Y	${f Z}$	R	G	Fp.°C
Nr.	{ 						
I-1	H	Br	5-CH3	H	OCH <sub>3</sub>	CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	122
I-2	H	Br	5-CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	140 - 142
I-3	H	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	Н	> 220
I-4	H	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Н	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	128
I-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Br	H	OCH <sub>3</sub>	Н	> 220
I-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-C1	H	OCH <sub>3</sub>	H	219
I-7	H	Br	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	217
I-8	H	CH <sub>3</sub>	4-C1	5-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	162
I-9	H	СН3	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CO-N_O	Öl
I-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Н	>220
I-11:	H	СН3	5-CH <sub>3</sub>	Н	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-N_O	Öl
I-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Br	Н	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	212 - 214
I-13	Н	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-n-Pr	134
I-14	Н	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH3	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-i-Pr	108
I-15	Н	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH3	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-c-Pr	163

und mindestens einen Wirkstoff der Verbindungen 1 bis 22.

10

Die Wirkstoffkombinationen können darüber hinaus auch weitere fungizid, akarizid oder insektizid wirksame Zumischkomponenten enthalten.

Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Kombinationen Wirkstoffe der Formel (I) und den Mischpartner in den in der nachfolgenden Tabelle angegeben bevorzugten und besonders bevorzugten Mischungsverhältnissen:

\* die Mischungsverhältnisse basieren auf Gewichtsverhältnissen. Das Verhältnis ist zu verstehen als Wirkstoff der Formel (I):Mischpartner

Mischpartner	bevorzugtes Mischungs-	besonders bevorzugtes	
	verhältnis	Mischungsverhältnis	
Chlorfluazuron	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
Diflubenzuron	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
Lufenuron	20:1 bis 1:5	10:1 bis 1:2	
Teflubenzuron	20:1 bis 1:5	10:1 bis 1:2	
Triflumuron	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
Novaluron	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
Flufenoxuron	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
Hexaflumuron	20:1 bis 1:5	5:1 bis 1:2	
Emamectin	50:1 bis 1:5	10:1 bis 1:1	
Methoxyfenozide	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
Tebufenozide	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
Halofenozide	2:1 bis 1:100	1:1 bis 1:30	
Endosulfan	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
Fipronil	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
Cyromazin	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	

Mischpartner	bevorzugtes Mischungs-	besonders bevorzugtes	
	verhältnis	Mischungsverhältnis	
Azadirachtin	50:1 bis 1:5	10:1 bis 1:1	
Diofenolan	100:1 bis 1:2	20:1 bis 1:1	
Indoxacarb	50:1 bis 1:5	20:1 bis 1:2	
Chromafenozide	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
Bistrifluoron	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
Trichogramma spp.	1 000 g a.i./ha:20 000wasps/ha bis 10 g a.i./ha : 500 000 wasps/ha	300 g a.i./ha:50 000wasps/ha bis 50 g a.i./ha : 300 000 wasps/ha	
Verticillium lecanii	0,05 % a.i.:0,05 % F <sup>(*)</sup> bis 0,001 % a.i.:0,5 % F <sup>(*)</sup>	0,03 % a.i.:0,1 % F <sup>(*)</sup> bis 0,005 % a.i.:0,2 % F <sup>(*)</sup>	

F<sup>(\*)</sup> Formulierung enthaltend 10<sup>9</sup> bis 10<sup>10</sup> Sporen/g

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, der Tiergesundheit in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

10

5

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp..

15 Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

10

15

20

25

30

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthono-

25

30

mus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp.,

Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala,
Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp.,
Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,
Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-

10

15

imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate,
 Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

15

20

25

30

10

5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

20

25

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-,
Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen
Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken,
Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.. Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca

30 Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

20

25

30

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta-sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp.,

Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-

through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffkombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

20

25

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

30 Termiten wie

WO 02/19824 PCT/EP01/09731

- 29 -

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

5

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

20

15

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

10

15

20

25

30

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von

10

15

20

25

180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise  $\alpha$ -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bitumi-

nöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

10

15

20

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

25

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organischchemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

10

15

20

25

30

Zugleich können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

5

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

#### Algizide wie

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

#### Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluor-folpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

#### 20 Molluskizide wie

25

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

WO 02/19824 PCT/EP01/09731

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff-kombinationen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wäßrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

20

25

10

15

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlos-

senen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

- 36 -

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

10 Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp..

15 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta austra-

20 lasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia cani-

25

30

cularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gelund Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Erfindungsgemäß können alle Planzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der

Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft, Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhiozome, Ableger und Samen.

5

10

15

20

25

30

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß

verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz ge-

5

10

15

20

25

30

genüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

- 39 -

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen ge-

- 40 -

genüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Mischungen.

25

5

10

15

20

Die gute insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht. Ein synergistischer Effekt liegt bei Insektiziden und Akariziden immer dann vor, wenn die Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann nach S.R. Colby, Weeds 15 (1967), 20-22) wie folgt berechnet werden:

Wenn

- 10 X den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Aufwandmenge von <u>m</u> g/ha oder in einer Konzentration von m ppm bedeutet,
- Y den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Aufwandmenge von <u>n</u> g/ha oder in einer Konzentration von <u>n</u> ppm bedeutet und
- E den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Wirkstoffe A und B in Aufwandmengen von <u>m</u> und <u>n</u> g/ha oder in einer Konzentration von <u>m</u> und <u>n</u> ppm bedeutet,

danni ist

$$E=X+Y-\frac{X\cdot Y}{100}$$

25

Ist der tatsächliche insektizide Abtötungsgrad größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Abtötung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muß der tatsächlich beobachtete Abtötungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Abtötungsgrad (E).

WO 02/19824

- 42 -

PCT/EP01/09731

#### Beispiel A

#### Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten - Behandlung transgener Pflanzen

5 Testinsekt: Diabrotica balteata - Larven im Boden

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und läßt diese bei 20°C stehen.

20

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen

25 Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

- 43 -

### Beispiel B

10

15

#### Heliothis virescens - Test - Behandlung transgener Pflanzen

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

### **Patentansprüche**

1. Mittel, enthaltend Mischungen aus Verbindungen der Formel (I)

$$B \longrightarrow X \longrightarrow Y \longrightarrow Z$$
 (I)

5

in welcher

X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano steht,

10

W, Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano stehen,

15

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist,

:

B für Wasserstoff oder Alkyl steht,

20

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

25

D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind,

- A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,
  - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

10

O

R<sup>1</sup> (b), M  $R^2$  (c),  $SO_2$   $R^3$  (d), P  $R^5$  (e), E (f) oder  $R^7$  (g),

worin

steht,

15

25

5

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- 20 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
  - R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

PCT/EP01/09731

WO 02/19824 - 46 -

	Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,
5	R <sup>2</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
10	R <sup>3</sup> für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
15	R <sup>4</sup> und R <sup>5</sup> unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen und
	R <sup>6</sup> und R <sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes
20 :	Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen gegebenenfalls substituierten Ring stehen
25	und mindestens eine der nachfolgenden Verbindungen
	Chlorfluazuron Diflubenzuron Lufenuron Teflubenzuron

Triflumuron

Novaluron

Flufenoxuron

Hexaflumuron

**Emamectin** 

Methoxyfenozide

Tebufenozide

Halofenozide

Endosulfan

Trichogramma spp.

Verticillium-lecanii

**Fipronil** 

Cyromazin

Azadirachtin

Diofenolan

Indoxacarb

Chromafenozide

Bistrifluoron

- 2. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Verbindungen der Formel (I) in welcher
- $\label{eq:wasserstoff} W \qquad \text{für Wasserstoff, $C_1$-$C_4$-Alkyl, $C_1$-$C_4$-Alkoxy, Chlor, Brom oder Fluor} \\ \vdots \\ \text{steht,}$ 
  - X für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, Fluor, Chlor oder Brom steht,
- Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl stehen,
  - A für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl steht,

5

- B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Trifluormethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert ist,
- D für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl steht,
- A und D gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch Methyl substituiertes

  C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe

  durch Schwefel ersetzt ist,
  - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht, in welchen

20

25

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
  - M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

	R <sup>1</sup>	für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> -Alkenyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy-C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylthio-C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl oder
5		C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -Alkoxy substituiertes C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkyl,
10		für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Triflourmethyl oder Triflourmethoxy substituiertes Phenyl,
10		für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl steht,
15	R <sup>2</sup>	für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> -Alkenyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy-C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl,
		für gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkyl oder
20 :		für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy, Triflourmethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
25	R³	für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht,
30	R <sup>4</sup>	für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylamino, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano,

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

- 5 R<sup>5</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Thioalkyl steht,
  - $R^6$  für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl steht,
- 10 R<sup>7</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl steht,
  - R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

15

- 3. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Verbindungen der Formel (I) in welcher
  - W für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Chlor, Brom oder Methoxy steht,
- 20 X für Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl steht,
  - Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Trifluormethyl oder Methoxy stehen,

25

- A für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,
- B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C<sub>6</sub>Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl,
Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist,

5

D für Wasserstoff, für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, Allyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

10

- A und D gemeinsam für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl stehen,
- G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

15

steht,

in welchen

20

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethylthiomethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

25

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

30

für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl steht,

- R<sup>2</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl oder für Phenyl oder Benzyl steht,
- R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder zusammen für einen C<sub>5</sub>-Alkylenrest stehen, in welchem die C<sub>3</sub>-Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.
  - 4. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Verbindungen der Formel (I) in welcher
- W für Wasserstoff oder Methyl steht,
  - X für Chlor, Brom oder Methyl steht,
- Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl stehen,
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C<sub>6</sub>Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch
  Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch
  Methyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist,
  - D für Wasserstoff steht,
- 25 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht,

10

10

15

20

in welchen

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5 R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethylmethylthio, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl steht,

R<sup>2</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder zusammen für einen C<sub>5</sub>-Alkylenreste stehen, in welchen die C<sub>3</sub>-Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

5. Mittel gemäß Anspruch 1 entaltend Verbindungen der Formel (I)

$$R \xrightarrow{\text{H}} O \xrightarrow{\text{X}} 3 \xrightarrow{\text{Y}} Z$$
 (I)

in welcher

W, X, Y, Z, R und G die in der Tabelle angegebenen Bedeutungen haben.

w	x	Y	z	R	G
Н	Br	5-CH <sub>3</sub>	Н	OCH <sub>3</sub>	CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Н	Br	5-CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	Н
H	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	H	осн3	CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Br	H	ОСН3	Н
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-C1	H	OCH <sub>3</sub>	Н
H	Br	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
H	CH <sub>3</sub>	4-C1	5-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Н	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	осн <sub>3</sub>	CO-N_O
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Н
Н	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Н	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-N_O
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Br	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-n-Pr
H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-i-Pr
H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-c-Pr

- 6. Verwendung von Mischungen, wie in Anspruch 1, 2, 3, 4 und 5 definiert, zur Bekämpfung tierischer Schädlinge.
- Verfahren zur Bekämpfung tierischer Schädlinge, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen, wie in Anspruch 1, 2, 3, 4 und 5 definiert, auf tierische Schädlinge und/oder deren Lebensraum einwirken lässt.
- 8. Verfahren zur Herstellung insektizider und akarizider Mittel, dadurch gekenn10 zeichnet, dass man Mischungen, wie in Anspruch 1, 2, 3, 4 und 5 definiert,
  mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

# **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

national Application No PCT/EP 01/09731

A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/36 //(A01N43/36,63:00,47 43:28,43:24,43:16,37:40,37:28)	7:38,47:34,47:02,43:90,4	13:68,
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	ation and IPC	
	SEARCHED		
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification $A01N$	on symbols)	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the fields se	arched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, search terms used)	
CHEM A	BS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the reli	evant passages	Relevant to claim No.
Υ	DE 198 18 732 A (BAYER AG) 28 October 1999 (1999-10-28) cited in the application page 68, line 42 -page 69, line 5 page 69, line 26 - line 28	5	1-8
Υ	FR 2 784 859 A (BAYER AG) 28 April 2000 (2000-04-28) the whole document	·	1-8
Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
"A" docume consid "E" earlier of filing d "L" docume which citation "O" docume other i	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an involve and the considered to involve an involve and the considered to i	the application but sory underlying the lairned invention be considered to curnent is taken alone lairned invention rentive step when the re other, such docu-
later ti	ent published prior to the international filing date but an the priority date claimed	In the art.  *&* document member of the same patent	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report
1	2 October 2001	18/10/2001	
Name and r	nailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fay: (431-70) 340-3016	Authorized officer  Bertrand, F	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on pat int family members

national Application No PCT/EP 01/09731

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19818732	A	28-10-1999	DE	19818732 A1	28-10-1999
			ΑU	3421599 A	16-11-1999
			BR	9910034 A	26-12-2000
			WO	9955673 A1	04-11-1999
			EP	1075465 A1	14-02-2001
FR 2784859		28-04-2000	AU	5268099 A	04-05-2000
			BR	9905110 A	15-08-2000
			CN	1252220 A	10-05-2000
		DE	19939395 A1	27-04-2000	
		FR	2784859 A1	28-04-2000	
		JP	2000128710 A	09-05-2000	
			NL	1013258 C2	14-11-2000
			NL	1013258 A1	26-04-2000

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzelchen
PCT/EP 01/09731

A. KLASSII IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N43/36 //(A01N43/36,63:00,47 43:28,43:24,43:16,37:40,37:28)	:38,47:34,47:02,43:90,4	3:68,
	43.20,43.24,43.10,37.40,37.227		
Nach der Int	ernationalen Palentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol	(a)	
IPK 7	AO1N	6,	
Determine	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	woil dioca unter dio recharchiadan Gabiata	fallan
Recherchier	te aber nicht zum milioestprüston gehörende Verönenmandigen, so.	Well diese unter die recherchionen desiche	
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
CHEM A	BS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezelchnung der Veröffentlichung, soweil erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Υ	DE 198 18 732 A (BAYER AG) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 68, Zeile 42 -Seite 69, Zei	1o 5	1–8
	Seite 68, Zeile 42 - Seite 69, Zeile Seite 69, Zeile 26 - Zeile 28	16 3	
Y	FR 2 784 859 A (BAYER AG) 28. April 2000 (2000-04-28)		1-8
	das ganze Dokument		
,			
		ļ	
☐ Weit	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	Y Siehe Anhang Patentfamilie	
entn	ehmen	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem	Internationalen Anmaldadatum
'A' Veröffe aber n	ntlichung, die den allgemeinen Sland der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht koliidiert, sondern nur Erfindung zugrundellegenden Prinzips	vorden ist und mit der zum Verständnis des der
Anme	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	Theorie ängegeben ist  "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlic	itung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf
schein ander	en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdalum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ler die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	erfinderischer Tätigkeit beruhend betra	chtet werden tung: die beanspruchte Erfindung
ausge		werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in	einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und
eine B 'P' Veröffe	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fachmann *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben	naheliegend ist
	eanspruchten Priorilätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	<del></del>
1	2. Oktober 2001	18/10/2001	
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fey: (-31-70) 340-3016	Bertrand, F	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffen

ngen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09731

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokume	nt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19818732	Α	28-10-1999	DE	19818732 A1	28-10-1999
			ΑU	3421599 A	16-11-1999
			BR	9910034 A	26-12-2000
			WO	9955673 A1	04-11-1999
			EP	1075465 A1	14-02-2001
FR 2784859		28-04-2000	AU	5268099 A	04-05-2000
			BR	9905110 A	15-08-2000
			CN	1252220 A	10-05-2000
			DE	19939395 A1	27-04-2000
			FR	2784859 A1	28-04-2000
			JP	2000128710 A	09-05-2000
			ŇL	1013258 C2	14-11-2000
			NL	1013258 A1	26-04-2000